

生物炭的制备及改性技术的研究进展

——以土壤重金属污染治理为例

邹慧¹ 吕丽云¹ 懂双快² 周梦春^{1*} 黄静雯²

1 贵州师范学院化学与材料学院 2 贵州师范大学

DOI:10.12238/eep.v7i3.1996

[摘要] 土壤中重金属对人体健康有着巨大的危害,探寻经济有效修复土壤重金属方法一直受到广大学者的持续关注。生物炭因其独特的理化结构,可用于吸附固定重金属,因其对有些重金属离子的吸附效果欠佳,如何通过改性技术提高生物炭的吸附能力也成为了近几年研究的热点。本文综述了生物炭的来源、制备方法、基本特性、改性方法、生物炭在土壤重金属污染治理中的研究进展,以及改性生物炭修复机制、生物炭改性技术在土壤重金属修复中的应用研究,并对其应用研究进行了总结与展望,以期为未来生物炭修复重金属污染土壤的研究提供一些参考。

[关键词] 生物炭; 改性技术; 土壤; 重金属; 污染治理

中图分类号: S15 文献标识码: A

Progress in the preparation and modification techniques of biochar

——Take the treatment of soil heavy metal pollution as an example

Hui Zou¹ Liyun Lv¹ Shuangkuai Dong² Mengchun Zhou^{1*} Jingwen Huang²

1 School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University 2 Guizhou Normal University

[Abstract] Heavy metals in soil pose a significant threat to human health, and exploring economically effective methods for remediation of soil heavy metals has been a continuous focus of scholars. Due to its unique physicochemical structure, biochar can be used to adsorb and fix heavy metals. However, due to its poor adsorption effect on some heavy metal ions, how to improve the adsorption capacity of biochar through modification technology has become a hot research topic in recent years. This article reviews the sources, preparation methods, basic characteristics, modification methods, research progress of biochar in soil heavy metal pollution control, as well as the mechanism of modified biochar remediation and the application of biochar modification technology in soil heavy metal remediation. The application research of biochar is summarized and looked forward to, in order to provide some reference for future research on biochar remediation of heavy metal contaminated soil.

[Key words] biochar; modification technology; soil; heavy metals; pollution control

农业是国民经济的基础,土壤是农业的生产基础,为植物提供了养分、水分等必要元素^[1]。随着工业化的加速发展,人类活动对土壤质量产生了巨大的影响,其中重金属对土壤的污染已成为世界性的环境问题^[2]。

党的二十大报告明确指出,全面建设社会主义现代化国家,最艰巨最繁重的任务仍然在农村。由于土壤重金属污染的形势日益严峻,使土壤质量下降,造成农作物减产。因此为了提高农业生产综合能力,土壤重金属污染治理是十分重要的,其中,传统修复技术虽有一定的修复效果,但是有着成本高、周期长等缺

点^[3]。而生物炭是生物质在缺氧或限氧条件下通过高温裂解而产生的一种碳含量高、高度芳香化的多孔固态物质^[4],因其独特的结构和性质,是研究学者近年将其作为吸附剂修复重金属污染土壤的研究热点之一。

本文从生物炭的制备及其改性技术在土壤重金属污染治理中的研究进展进行论述,以期进一步为生物炭修复重金属污染土壤的研究提供参考。

1 生物炭的制备及其在土壤重金属污染修复研究

生物炭是一种细颗粒状木炭,含有丰富的有机官能团(羧

表1 生物炭常见改性方法原理及特点

改性方法	改性剂	改性方式	改性原理	特点
化学法	过硫酸盐/过氧化氢等	氧化剂改性	引入含氧基团	增加表面官能团交换能力, 增强对污染物吸附能力
	硝酸/磷酸/硫酸等	酸改性	引入大量酸性基团, 调节比表面积	酸性基团调节比表面积, 吸附效果增强
	氢氧化钠/氢氧化钾/碳酸钠等	碱改性	引入含氧基团, 调节比表面积	含氧基团调节比表面积, 吸附效果增强
物理法	超声/微波/蒸汽等	物理改性	增加比表面积	孔隙率增大, 表面反应活性增强
	研磨	球磨法	强化吸附位点	富含含氧官能团, 增加吸附位点
	金属氧化物/金属盐等	磁性改性	增强特性磁性, 提高吸附容量	增加表面官能团交换能力及吸附能力
生物法	微生物	生物改性	调节比表面积, 增强吸附能力	对环境友好, 节能环保, 能降解污染物

基、羟基等), 且原料材料分布广泛^[5]。各种天然物质及其衍生物都是生物炭的原材料, 如小麦、玉米、水稻等农作物秸秆, 可制成秸秆炭; 水稻稻壳可制成稻壳炭等^[6]。其原料不同, 不同类型生物炭对土壤中重金属离子的吸附也不同。

1.1 生物炭的制备

(1) 热解。热解也可以说是高温热分解法, 是最有效的方法。生物炭热裂解原理是在限氧或较高温下, 利用热能将生物质有机高聚物大分子的化学键切断, 经过热解可以得到不同结构产物^[7]。如: Ahmad等^[8]利用600℃高温热解香蕉皮和花椰菜生物炭吸附Pb²⁺, 吸附容量达247.1和177.8mg/g。

(2) 气化。气化是在高温条件下通过热化学反应将生物质中可燃组分转化成可燃气体的过程, 其中气化副产物即为气化炭。其制备过程简单, 得到的生物炭比表面积大, 孔隙率高^[9,10]。如: 付兵等^[11]利用热解气化方法制备烟梗生物炭, 测得的炭转化率约为5:1。

(3) 水热炭化法。水热炭化也叫湿式热解, 是指在一定压力下, 保持温度在一定区间(130-250℃)并以水为媒介, 从而将生物质原材料转化成以生物炭为主的处理材料的方法^[12]。如: S. Ramesh等^[13]将槟榔壳与水在聚四氟乙烯内衬中在180-220℃温度下保持9h, 制得的水热炭对铅去除率可达到95%。

1.2 生物炭在土壤重金属污染修复中应用研究

生物炭的类型、制备条件、环境条件等因素都对土壤中重金属修复效果有一定影响, 其中生物炭类型与环境条件是主要影响因素。

不同生物炭对土壤重金属治理效果不同。张瑞钢^[14]等人以玉米秸秆生物炭和小麦秸秆生物炭对土壤重金属污染修复进行实验研究, 发现小麦秸秆生物炭对Hg修复效果更好, 玉米秸秆生物炭对Cd、Pb的修复效果更好。

不同制备条件的生物炭对土壤重金属治理效果不同。李明遥^[15]等人以水稻秸秆为原料, 采用限氧裂解法制备不同温度下的秸秆生物炭, 发现700℃条件下制备的生物炭添加到土壤, 对土壤中的Cd起到相对较好的固定作用。

不同条件下生物炭对土壤重金属治理效果不同。Wang^[16]等以玉米秸秆为原料, 在400℃条件下制备玉米秸秆生物炭用于修复Cd污染的土壤, 发现其使红壤中的有效态Cd降低79.2%。

2 生物炭改性技术及其在土壤重金属污染中应用研究

2.1 生物炭的改性

由于生物炭的独特性质, 经不同改性处理后, 生物炭的比表面积等理化性质会发生变化, 如比表面积增大, 孔隙率增加等变

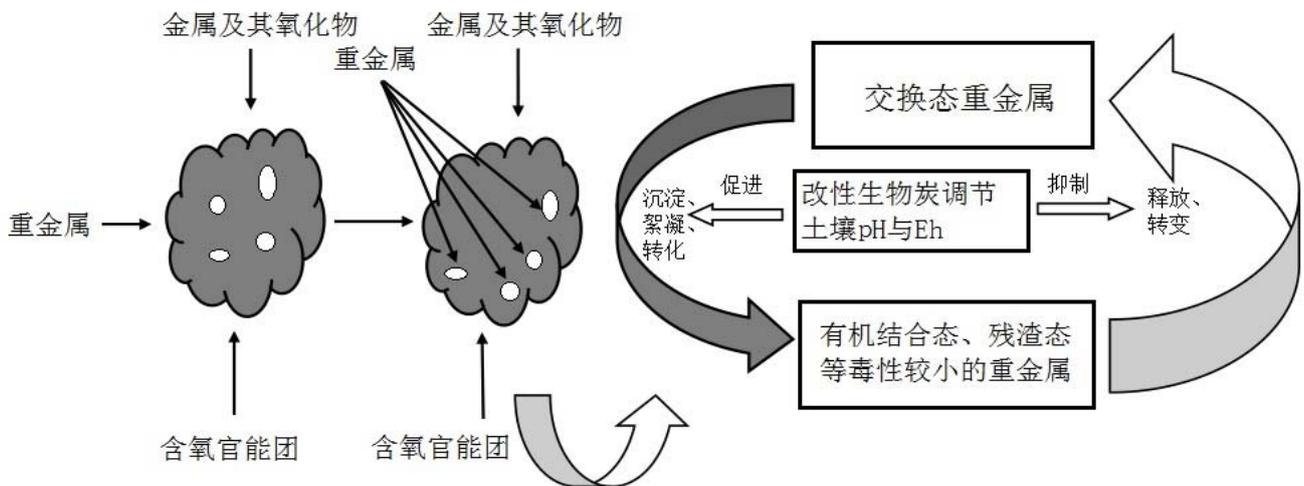


图1 生物炭及其改性炭对土壤中重金属的修复机制

化,使改性生物炭钝化修复土壤重金属能力,较未改性生物炭有较大幅度提高^[17]。如表1,不同的改性方法将会使生物炭得到不同的特性,总体上,生物炭改性方法分为化学法、物理法与生物法。

2.2 生物炭改性方法

(1)物理改性法:物理改性法主要为通过热、超声和电化学的方式,改变生物炭的比表面积、孔隙率等物理结构,使的生物炭具有更加丰富的孔隙结构^[18]。Peng等^[19]将玉米秸秆、锯末和小麦秸秆生物炭经365nm紫外光照射24h改性,研究后发现紫外线照射增加生物炭的比表面积,并在表面添加大量的含氧官能团,吸附Cr⁶⁺能力增加2-5倍。经上述物理改性,能增强生物炭对重金属的吸附效果。

(2)化学改性法:化学改性包括酸、碱、氧化剂、金属盐以及其他修饰等方法,是通过提高生物炭比表面和官能团的比例来增加污染物的吸附位点^[20]。王东梅^[21]等人采用碱性处理银杏叶生物炭对铅锌矿区污染土壤的修复效果进行研究,发现两种改性生物炭均能实现土壤有效态Pb、Cd、Cu的稳定化,由此提高了土壤中营养元素。

(3)生物改性法:生物改性是将生物质原料经过微生物转化或厌氧消化后再制备成改性生物炭^[22]。陈显明^[23]等人利用磷溶菌对稻壳和污泥生物炭进行改性,发现磷溶菌显著改善生物炭的孔径结构等特性,由此提高了重金属的吸附容量。

2.3 改性生物炭对土壤污染物重金属的修复机制

生物炭具有优良的理化特性,在环境土壤修复方面的应用中取得了一定成效,目前主要采用物理、化学和生物等方法来改性生物炭。而在土壤重金属修复方面,改性炭及其修复机制成为了研究热点。如图1,改性生物炭与原始生物炭对重金属的修复机制是相似的,但其具有更高的比表面积、孔隙结构、离子

交换能力等特性。其中,主要的修复机制有离子交换、物理吸附、络合作用与化学沉淀。

(1)离子交换。在合适的pH值范围内,由于较高阳离子交换量,生物炭表面失去质子的电荷基团与重金属离子作用吸附固定一部分重金属离子^[24]。通过生物炭离子交换作用,土壤重金属离子能得到显著修复,但其修复效果与土壤环境条件具有一定相关性。

(2)物理吸附。生物炭具有大的比面积和丰富的多孔结构,使其吸附重金属的点位很多,依靠对重金属离子的非线性竞争的表面吸附作用,吸附固定重金属^[25]。物理吸附修复中会受到土壤温度、湿度、酸碱度等外在环境条件的影响。

(3)络合作用。重金属离子的外层空轨道会与生物炭剂表面的有机含氧官能团(羟基、羧基等)中氧原子上的孤对电子形成配位键,进而生成稳定的络合物^[26]。

(4)化学沉淀。生物炭中含有的矿物质成分可与重金属阳离子结合形成沉淀^[27]。经生物炭沉淀后,土壤重金属也得到了有效修复。

2.4 生物炭改性技术在土壤重金属污染修复中应用研究

由于改性剂的选择、改性方法多种多样,因此导致改性得到的生物炭种类非常多,再加上受污染土壤类型、污染程度的不同,最终导致不同改性生物炭对不同土壤重金属的吸附效果存在着许多差异。

不同改性剂改性生物炭对土壤重金属治理效果不同。陈艺杰^[28]等人用HNO₃、FeCl₃为改性对象,对牛粪生物炭进行改性,探究他们对农田土壤铬的吸附,发现与未改性的生物炭相比,FeCl₃改性牛粪生物炭吸附效果最优,铬的最大吸附量达到15.90mg/g⁻¹。

不同活化剂改性生物炭对土壤重金属治理效果不同。李银

光^[29]等人以甘蔗为原料制备生物炭,以NaOH、NaCl、稀HNO₃为活化剂进行活化,用壳聚糖进行改性探究其对铅锌污染土壤稳定化研究,发现稀HNO₃活化后的生物炭材料对铅或锌土壤都能表现出较高的稳定化性能。因此,在生物炭活化改性中,需探索不同活化剂的改性效果。

3 结论与展望

生物炭对土壤重金属有着很好的吸附效果,对治理重金属污染土壤有广阔的前景。不同生物炭的理化性质存在着差异,导致不同生物炭对土壤重金属吸附能力不同。其中,生物炭及改性生物炭的比表面积、孔隙率等是主要关键参数,目前,虽已进行了大量相关研究,但在未来实际应用中,将生物炭发展成为易于利用、绿色环保的功能性材料还需继续努力。

同时,通过文献分析与综合研究,得出以下结论:

①生物炭与改性生物炭具有较高孔隙率,较大比表面积和丰富表面活性官能团等特性,因而对重金属具有较强固定及转化能力,但改性剂的种类或浓度会影响改性效果。

②生物炭对重金属和有机污染物都具有良好的吸附效果,在制备及改性生物炭的实验过程中,不同生物炭对于特定污染物的去除效果不同,应分析不同目标污染物的种类及其土壤环境,选择合适的生物炭改性方法。

③对不同种类及不同用途土壤重金属污染的修复效果需继续探究环境友好生物炭对不同土壤的修复效果差异,特别是农田土壤与西部草原土壤的重金属修复更需要得到重视。

④预防生物炭与改性炭在实际应用过程中的环境风险。生物炭与改性炭在制备过程中,除了会使得它本身吸附转化的重金属在环境中得到富集,同时也可能会产生新的污染物,这些新产生的污染物进入土壤生态环境中对土壤理化性质、土壤微生物群落及其地表植被等产生一定影响,因此,其所引起的生态环境风险需要充分考虑。

[基金项目]

(1)贵州师范学院大学生自主研究科研项目“辣椒秸秆生物炭不同改性对Pb²⁺的吸附”(2022DXS009);(2)贵州师范学院校级科学研究基金项目“雪莲果叶中多酚的提取及其在百合切花保鲜中的应用研究”(2017BS007)。(3)2023贵州大学生创新创业训练计划项目(省级)“铜氮共掺杂碳量子荧光探针制备及其在食品中苏丹红检测应用研究”(S202314223064)。

[参考文献]

[1]黄媛凤.基于主成分分析的昭平县桉树人工林土壤肥力质量评价[J].绿色科技,2023,25(13):159-162.
[2]第三次全国国土调查主要数据公报_滚动新闻_中国政府网(www.gov.cn).
[3]陈祺娜.改性生物炭对土壤重金属铅、镉的钝化修复效果研究[D].贵州民族大学,2023.
[4]李宛容,钟航玮,张佳慧,等.生物炭修复重金属污染领域的研究热点与趋势:基于文献计量学的可视化分析[J].山东化工,2023,52(23):107-112+119.

[5]杨育振,高宝龙,黄屹,等.中高热解温度下秸秆基生物炭对铅、镉的吸附特性研究[J].中国地质,2023,50(1):52-60.

[6]林雪原,荆延德,巩晨,等.生物炭吸附重金属的研究进展[J].环境污染与防治,2014,36(05):83-87.

[7]吕贝贝,张贵云,张丽萍.生物炭制备技术研究进展[J].河北农业科学,2019,23(05):95-98.

[8]AHMAD Z,GAO B,MOSA A,et al. Removal of Cu(II),Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass[J].Journal of Cleaner Production,2018,180(4):437-449.

[9]吴有龙,徐嘉龙,马中青,等.KOH活化法制备气相稻壳活性炭及其吸附性能[J].生物质化学工程,2021,55(01):31-38.

[10]毛雨洁.改性生物炭的制备及其对重金属离子Cr(VI)的去除性能和机制研究[D].长江大学,2023.

[11]付兵,杨兵,朱鹏飞,等.烟梗热解气化制取生物炭方法探索[J].再生资源与循环经济,2016,9(10):41-44.

[12]黄维,范同祥.水热碳化法的研究进展[J].材料导报,2014,28(S1):131-135.

[13]SHALINI,RAMESH,PUGALENDHI,etal.Hydrothermal carbonization of arecanut husk biomass: fuel properties and sorption of metals[J].Environ Sci Pollut Res,2018,3888:8-18.

[14]张瑞钢,钱家忠,陈钰辉,等.玉米和小麦秸秆生物炭对土壤重金属污染修复实验研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2022,45(03):347-355.

[15]李明遥,杜立宇,张妍,等.不同裂解温度水稻秸秆生物炭对土壤Cd形态的影响[J].水土保持学报,2013,27(06):261-264.

[16]WANG Y M, LIU Q, LI M, et al. Rhizospheric pore-water content predicts the biochar-attenuated accumulation,translocation, and toxicity of cadmium to lettuce [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,208:111675

[17]陈祺娜.改性生物炭对土壤重金属铅、镉的钝化修复效果研究[D].贵州民族大学,2023.

[18]SAJJADI B, CHEN W Y, Egiebor N O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental application[J]. Reviews in Chemical Engineering,2019,35(6),735-776.

[19]PENG Z Y, LIU X M, CHEN H K, et al. Characterization of ultraviolet-modified biochar from different feedstocks for enhanced removal of hexavalent chromium from water [J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research,2019,79(9):1705-1716.

[20]沈飞,刘书言,万学.生物炭改性及在环境污染治理方面的应用[J].四川师范大学学报(自然科学版),2024,47(02):155-164+140.

[21]王东梅,罗鹤松,罗唯叶.改性银杏叶生物炭对铅锌矿区污染土壤的修复效果研究[J].四川环境,2023,42(04):29-34.

[22]杜苏,杨瑛.改性生物炭修复铬污染土壤研究进展[J].安徽农学通报,2023,29(09):149-152+183.

[23]陈颢明,胡亦舒,李真.溶磷微生物改性生物炭吸附重金属的机理研究[J].中国环境科学,2021,41(02):684-692.

[24]林雪原,荆延德,巩晨,等.生物炭吸附重金属的研究进展[J].环境污染与防治,2014,36(05):83-87.

[25]刘立.改性生物炭吸附固定重金属的研究进展[J].绿色科技,2017,(16):81-84+87.

[26]张震,田追,杨斌,等.生物炭改性技术及对重金属去除研究进展[J].煤炭与化工,2023,46(03):154-160.

[27]刘青松,白国敏.生物炭及其改性技术修复土壤重金属污染研究进展[J].应用化工,2022,51(11):3285-3291+3299.

[28]陈艺杰,吴伟健,李高洋,等.改性生物炭对农田土壤铬形

态分布和酶活性的影响[J].农业环境科学学报,2022,41(02):313-324.

[29]李银光,张宝珠,孙守权,等.聚壳糖改性甘蔗基生物炭对铅锌污染土壤稳定化的研究[J].化学工程师,2023,37(10):56-59.

作者简介:

邹慧(2001--),女,汉族,重庆秀山人,本科,从事环境生态与水土保持研究。

吕丽云(1999--),女,汉族,贵州毕节人,硕士研究生,从事环境监测技术研究。

通讯作者:

周梦春(1971--),男,汉族,博士,副教授,从事功能合成材料及其生物活性研究。